

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A61K 6/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/38619 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10319 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1999 (22.12.99)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 60 364.9 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seefeld (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, D-82205 Gilching (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Hauptstrasse 36a, D-82229 Seefeld (DE). GASSE, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, D-82346 Frieding (DE). BISSINGER, Peter [DE/DE]; Littenweg 1, D-82297 Steindorf (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Bergstrasse 30, D-86911 Dießen-Obermühlhausen (DE).			
(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).			
(54) Titel: POLYMERISABLE MATERIALS WHICH ARE BASED ON HARDENABLE SILOXANE COMPOUNDS			
(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE MASSEN AUF DER BASIS VON ZUR AUSHÄRTUNG BEFÄHIGTEN SILOXAN-VERBINDUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to novel cyclic siloxane compounds of general formula (I), wherein $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$, preferably 1, 2, 3, 4, 5 and A = H or C_1-C_{15}-alk(en)yl, C_3-C_{15}-cycloalk(en)yl, C_6-C_{12}-aryl, C_8-C_{18}-alkaryl and one or more C-atoms in each of the above radicals can be replaced by O, $C=O$, $O(C=O)$; SiR₂ and/or NR, R being an aliphatic radical with 1 to 7 C-atoms in which one or more C-atoms can be replaced by O, $C=O$ and/or $O(C=O)$; B = E or a linear, branched or polycyclic hydrocarbon radical containing aliphatic or aromatic groups, which bonds together 2 to 10 of the cyclosiloxane radicals defined above excluding B, and which contains 2 to 50 C-atoms and additionally, 0 to 30 other atoms from the following group: O, N, S, P, Si, Cl, F, Br, I and to which 1 to 9, preferably 1 to 4 of the cyclosiloxane radicals defined above, excluding B are attached accordingly; E = A or a polymerisable group G-Q-L, up to 50 % or less on average of the groups E corresponding to representatives of A; G = C_1-C_{10}-alk(en)ylene; Q = O, N-A or a di- or multiple radical linear, branched or cyclic alcohol, amine or aminoalcohol radical with 2 to 10 C-atoms; L = an organic radical containing a C=C double bond with 2 to 10 C-atoms; and on the condition that no anellated siloxane ring systems can appear in (I). The invention also relates to dental materials containing the compounds of formula (I) and/or compounds of formula (II), wherein T = independently of each other, H or C_1-C_{10}-alk(en)yl, C_3-C_{10}-cycloalk(en)yl, C_6-C_{12}-aryl or C_8-C_{18}-alkaryl; N = a polymerisable group $R^1-R^2-R^3$; b = 0 to 500 and the proportion of b can account for at most 50 % of the repeat units (b+c); c = 1 to 1000; $R^1 = C_1-C_{10}$-alk(en)ylene; $R^2 = O, N-T$ or a di- or multiple radical linear, branched or cyclic alcohol, amine or aminoalcohol radical with 2 to 10 C-atoms; $R^3 =$ an organic radical with 3 to 10 C-atoms, containing a C=C double bond and V = SiMe₂T, SiEt₂T, SiMePhT, SiPh₂T.</p>			

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue cyclische Siloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I), worin bedeuten: n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5; A = H oder C₁-C₁₅-Alk(en)yl, C₃-C₁₅-Cycloalk(en)yl, C₆-C₁₂-Aryl, C₈-C₁₈-Alkaryl, wobei in den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR₂ und/oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder O(C=O) ersetzt sein können; B = E oder ein linearer, verzweigter oder polycyclischer aliphatische oder aromatische Gruppen enthaltender Kohlenwasserstoffrest ist, der 2 bis 10 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, miteinander verknüpft und 2 bis 50 C-Atome und zusätzlich 0 bis 30 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Si, Cl, F, Br, I enthält, und an welchem entsprechend 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 4 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, hängen; E = A oder eine polymerisierbare Gruppe G-Q-L, wobei durchschnittlich bis zu 50 % oder weniger der Gruppen E Vertretern von A entsprechen; G = C₁-C₁₀-Alk(en)ylen; Q = O, N-A oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen; L = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 2 bis 10 C-Atomen; und mit der Maßgabe, daß in (I) keine annelierten Siloxanringssysteme vorkommen können, sowie Dalmassen, die die Verbindungen der Formel (I) und/oder Verbindungen der Formel (II) enthalten, worin bedeuten: T = unabhängig voneinander H oder C₁-C₁₀-Alk(en)yl, C₃-C₁₀-Cycloalk(en)yl, C₆-C₁₂-Aryl oder C₈-C₁₈-Alkaryl; N = eine polymerisierbare Gruppe R¹-R²-R³; b = 0 bis 500, wobei der Anteil b höchstens 50 % der Wiederholungseinheiten (b+c) betragen darf; c = 1 bis 1000; R¹ = C₁-C₁₀-Alk(en)ylen; R² = O, N-T oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen; R³ = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 3 bis 10 C-Atomen; V = SiMe₂T, SiEt₂T, SiMePhT, SiPh₂T.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	MN	Mongolei	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Polymerisierbare Massen auf der Basis von zur Aushärtung befähigten
Siloxanverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft polymerisierbare Massen für zahnärztliche und zahntechnische Anwendungen auf der Basis von zur Aushärtung befähigten Siloxanverbindungen.

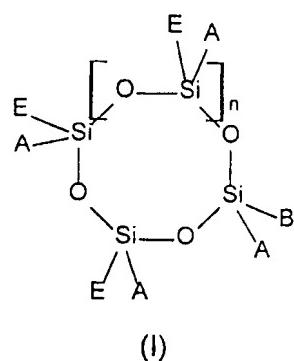
- 5 In polymerisierbaren Dentalmassen werden bislang vorwiegend ethylenisch ungesättigte Monomere, bevorzugt Methacrylat- und Acrylatmonomere verwendet.

- Besonders häufig wird dabei das von Bowen beschriebene 2,2-Bis[4,1-phenylenoxy(2-hydroxy-3,1-propandiyl)-methacrylsäureester]-propyliden (Bis-GMA) [US-A-3 066 112] eingesetzt. Mischungen dieses Methacrylats mit Triethylen-glykoldimethacrylat (TEGDMA) dienen auch heute noch als Standardrezeptur für
5 dentale plastische Direkt-Füllungswerkstoffe. Auch Methacrylderivate des zweifach formylierten Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,8}]decans haben sich als Monomere für Dentalcomposite bewährt [W. Gruber et al., DE-A-27 14 538; W. Schmitt et al., DE-C-28 16 823; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520].
- 10 All diesen Zusammensetzung gemeinsam ist der bei der Polymerisation auftretende nachteilige Polymerisationsschrumpf. Dieser kann beispielsweise bei der Anwendung als Füllungsmaterial zur Bildung von Verfärbungen am Kavitätenrand des Zahnes oder sogar zur Entstehung von Randspalten mit anschließendem Sekundärkariesrisiko führen.
- 15 In der Vergangenheit hat man deshalb versucht, den Polymerisationsschrumpf der Dentalmassen durch einen möglichst hohen Anteil an anorganischen Füllkörpern zu vermindern. Dies führt aber in aller Regel zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität solcher Massen mit Handlingsnachteilen für den Anwender, der dann zur
20 Verarbeitung dieser Materialien gegebenenfalls zu Hilfsmitteln wie z.B. Ultraschall greifen muss [EP-0 480 472].
- Üblicherweise verwendete Dentalmonomere beinhalten meist eine oder maximal zwei polymerisierbare Gruppen. Eine höhere Funktionalität an radikalisch vernetzenden Gruppen pro Molekül führt in der Regel zu sehr hochviskosen Substanzen, die sich nur schwer mit Füllstoffen vermengen lassen und zu sehr spröden Materialien im ausgehärteten Zustand führen.
25 Niedrig funktionalisierte Monomere haben jedoch den Nachteil, daß sie wenige Verknüpfungspunkte zur Vernetzung anbieten und deshalb bei nicht vollständiger Polymerisation aller Monomere (welche praktisch nie zu 100% erreicht wird) auch nach der Aushärtungsreaktion noch als Monomere vorliegen. Diese sog. Restmonomere können über einen längeren Zeitraum hinweg aus dem

Dentalmaterial herausgelöst werden und zu unerwünschten Nebenwirkungen im Organismus führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Monomere für Dentalmassen bereitzustellen, welche trotz einer hohen Dichte an zur Polymerisation befähigten Gruppen eine niedrige Viskosität aufweisen, eine hohe Füllstoffaufnahme ermöglichen und zu Massen mit geringem Polymerisationsschrumpf führen.

Gelöst wurde die Aufgabe durch die Bereitstellung von neuen Monomeren der folgenden allgemeinen Formel (I):



worin bedeuten:

n = 0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 bevorzugt 1,2,3,4,5;

A = H oder C₁-C₁₅-Alk(en)yl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Ethinyl, Allyl, C₃-C₁₅-Cycloalk(en)yl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, C₆-C₁₂-Aryl, bevorzugt Phenyl, Toly, Xylyl,

C₈-C₁₈-Alkaryl, bevorzugt Phenylethylenyl, wobei in den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR₂ und / oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und / oder O(C=O) ersetzt sein können;

B = E oder ein linearer, verzweigter oder polycyclischer aliphatische oder aromatische Gruppen enthaltender Kohlenwasserstoffrest ist, der 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, miteinander verknüpft und 2 bis 50, bevorzugt 2 bis 30 C-Atome und zusätzlich 0 bis 30,

bevorzugt 0 bis 20 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Si, Cl, F, Br, I enthält und an welchem entsprechend 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 4 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, hängen; besonders bevorzugte Reste B sind: Di(prop-3-yl)ether, Di(prop-3-yl)sulfid, Di(prop-3-yl)amin, Di(prop-3-yl)-methyl-amin, Tri(prop-3-yl)amin, Di(prop-3-yl)harnstoff, Di(prop-3-yl)carbonat, Ethylenglykoldi(prop-3-yl)carbonat; Diethylenglykoldi(prop-3-yl)carbonat, Ethylenglykol-di(prop-3-yl)ether, Diethylenglykoldi(prop-3-yl)ether, 1,2-Propandioldi(prop-3-yl)ether, 1,3-Propandioldi(prop-3-yl)ether, 1,3-Butandioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-Butandioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-Butendioldi(prop-3-yl)ether, 1,4-Butindioldi(prop-3-yl)ether, 1,5-Pentandioldi(prop-3-yl)ether, 1,6-Hexandioldi(prop-3-yl)ether, 1,8-Octandioldi(prop-3-yl)ether, 1,9-Nonandioldi(prop-3-yl)ether, 1,10-Decandioldi(prop-3-yl)ether, 1,12-Dodecanandioldi(prop-3-yl)ether, Oxalsäuredi(prop-3-yl)ester, Malonsäuredi(prop-3-yl)ester, Bernsteinsäuredi(prop-3-yl)ester, Adipinsäuredi(prop-3-yl)ether, Sebacinsäuredi(prop-3-yl)ether, 1,2-Ethandiyyl, 1,4-Pentadienyl, 1,5-Pentandiyl, 1,5-Hexadienyl, 1,6-Heptadienyl, 1,7-Octadienyl, 1,8-Nonadienyl, 1,9-Decadienyl, 1,11-Dodecadienyl, p-Di(eth-2-yl)benzol, Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-sulfon, Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-keton, Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-perfluorpropan, 2,2-Bis-(4-(prop-3-yl)oxy-3,5-dibrom-phenyl)-propan, 3,3-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-pentan, 4,4-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-heptan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-cyclopantan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan, Bis-((prop-3-yl-ether)oxy)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan;

E = A oder eine polymerisierbare Gruppe G-Q-L, wobei durchschnittlich bis zu 50%, bevorzugt 25% oder weniger der Gruppen E Vertretern von A entsprechen;

G = C₁-C₁₀-Alk(en)ylen, bevorzugt Ethylen, Methylethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Ethenylen, Propenylen;

Q = O, N-A oder ein zwei- oder mehrwertiger linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethandiol-diyl, Glycerin-triyl, Trimethylolpropan-triyl, Pentaerythrit-tetryl;

L = eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Acryl oder Methacryl.

5

Verbindungen gemäß Formel (I) sind cyclische Siloxane, wobei ein oder mehrere Siloxan-Ringe pro Molekül vorkommen können. Ausdrücklich ausgeschlossen sind jedoch solche Verbindungen, bei denen annelierte Siloxan-Ringsysteme vorliegen.

10

Die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) geschieht durch geeignete Methoden.

15

Insbesondere durch Hydrosilylierung lassen sich Si-H-funktionelle Cyclosiloxane mit C-C-ungesättigten organischen Gerüsten verknüpfen (B. Marciniec: Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, 1992). Auf diese Weise lassen sich sowohl die Monomer- als auch die Polymereigenschaften in gewünschter Weise einstellen.

20

Beispielsweise läßt sich 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan in einem Lösungsmittel, wie Toluol, unter Einfluß von Edelmetallkatalysatoren, wie Speir-Katalysator aber auch Wilkinson-Katalysator, mit vier Mol Allyl-methacrylat zu einem Vertreter von (I) verknüpfen. Anstelle des Cyclotetrasiloxans läßt sich auch ein kommerziell verfügbares SiH-Cyclengemisch (ein Gemisch von $(SiMeHO)_n$ mit n vorzugsweise 4, 5, 6) verwenden. Statt Allylmethacrylat können andere Allylether, -ester oder -amide von (Meth)acryl-funktionellen organischen Molekülen zum Einsatz kommen.

25

30

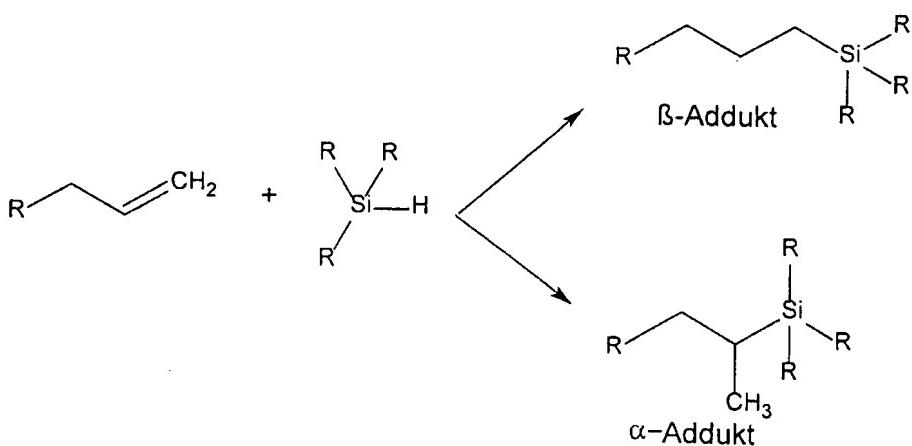
Bei der Umsetzung von polyfunktionellen SiH-Cyclosiloxanen mit ebenfalls mehrfach C-C ungesättigten organischen Gerüsten können durch geeignete Reaktionsführung alle C-C ungesättigten Funktionen des organischen Gerüstes mit jeweils einem Cyclosiloxanring absättigen. Durch davon abweichende Wahl der Stöchiometrie oder Reaktionsführung lassen sich jedoch auch vorvernetzte Zwischenprodukte herstellen.

Gemeint sind hier beide Möglichkeiten.

Diese SiH-funktionellen Vorstufen lassen sich beispielsweise mit Allylmethacrylat zu weiteren Vertretern von (I) umsetzen.

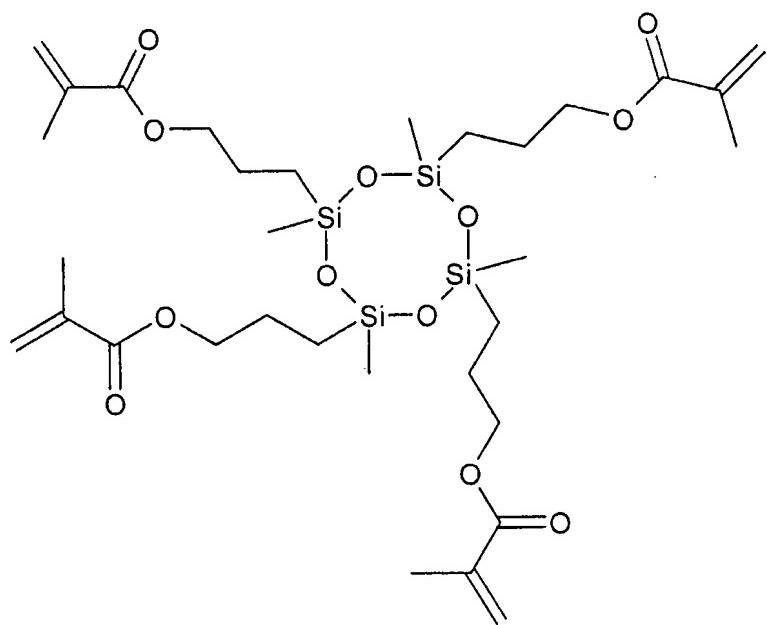
5

Die im folgenden aufgezeigten besonders bevorzugten Strukturen werden im Regelfall durch Hydrosilylierung von Allyl- oder Vinyl-Verbindungen mit SiH-haltigen Verbindungen erhalten. Bei einer solchen Hydrosilylierungsreaktion, beispielsweise einer Allyl-Gruppe mit Si-H entstehen in wechselndem Umfange n-Propylen- (β -Addukt) und Methylethylen-Brücken (α -Addukt), jenachdem ob die Si-H-Funktion gegen oder nach der Markovnikov-Regel addiert wird. Die unten aufgeführten besonders bevorzugten Strukturen zeigen im Formelbild nur die n-Propylen (β -Addukt)-Addukte. Gemeint sind jedoch sämtliche möglichen Gemische aus α -und β -Addukt, die bei der Umsetzung immer im Gemisch anfallen (siehe folgendes Schema).

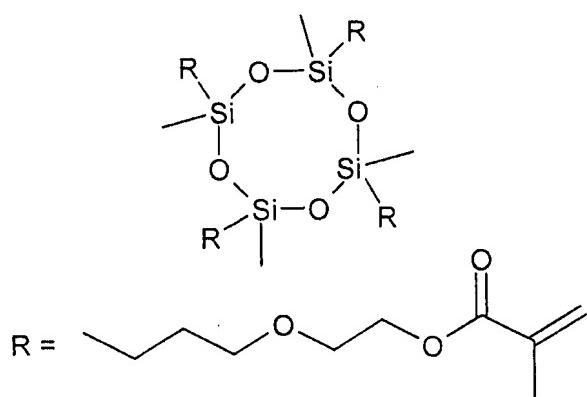


Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß diese Verbindungen trotz ihrer hohen Dichte an Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen eine sehr geringe Viskosität aufweisen und sich in hervorragender Weise für den Einsatz in Dentalmassen eignen.

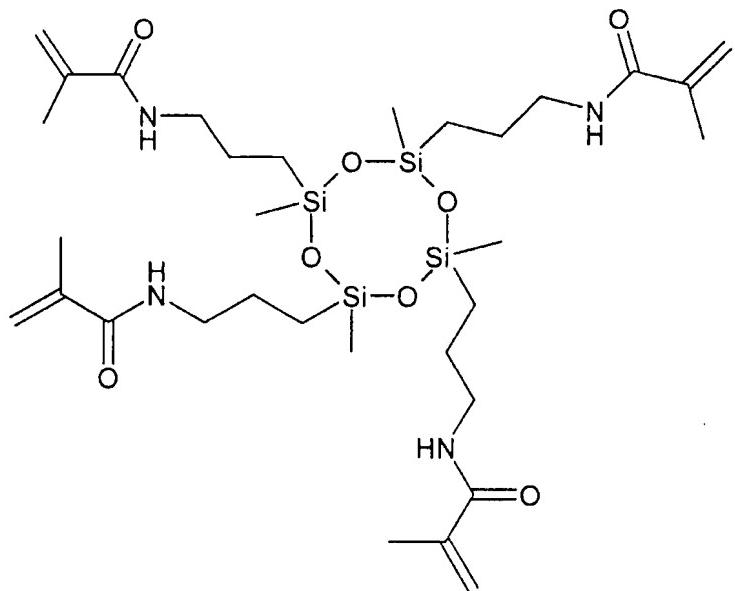
Besonders bevorzugte Vertreter der Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) sind:



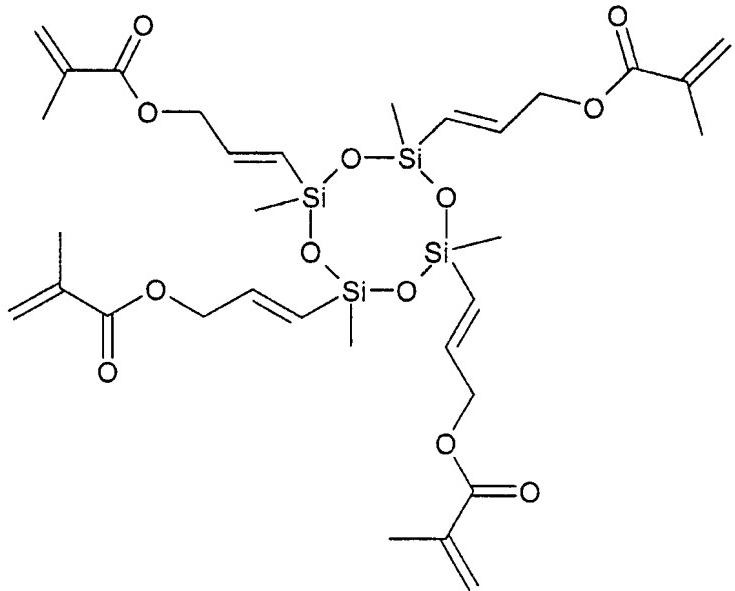
$n = 1$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



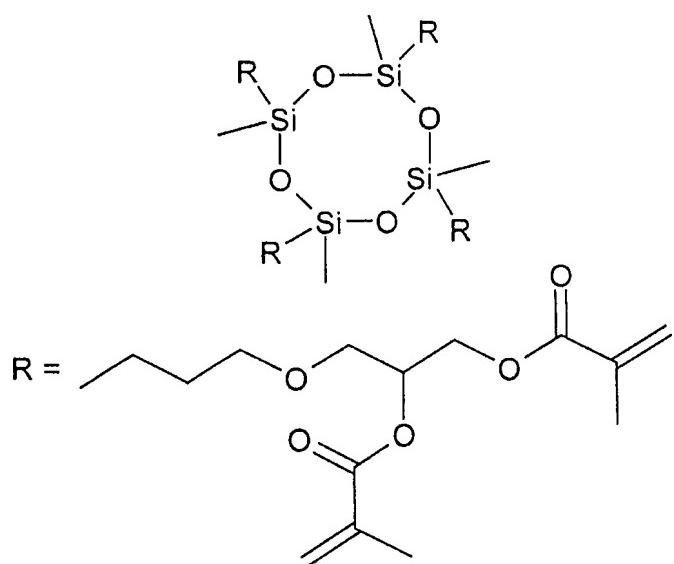
$n = 1$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiol-diyloxy, L = Methacryl



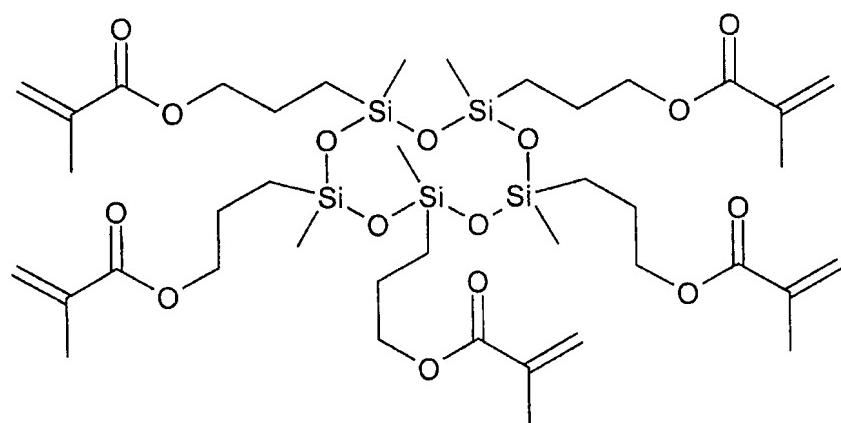
n = 1, A = Methyl (an Si) bzw. H (an N), B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



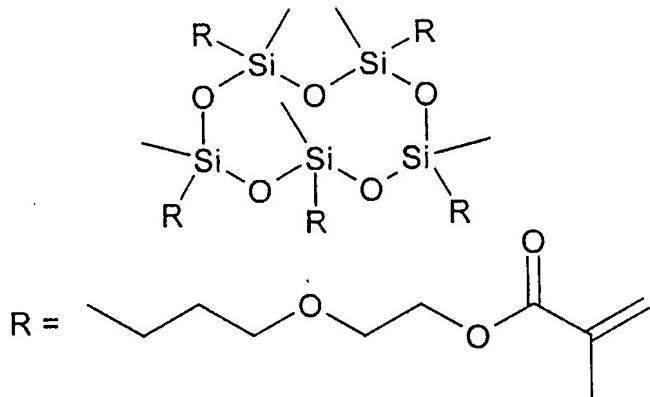
n = 1, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



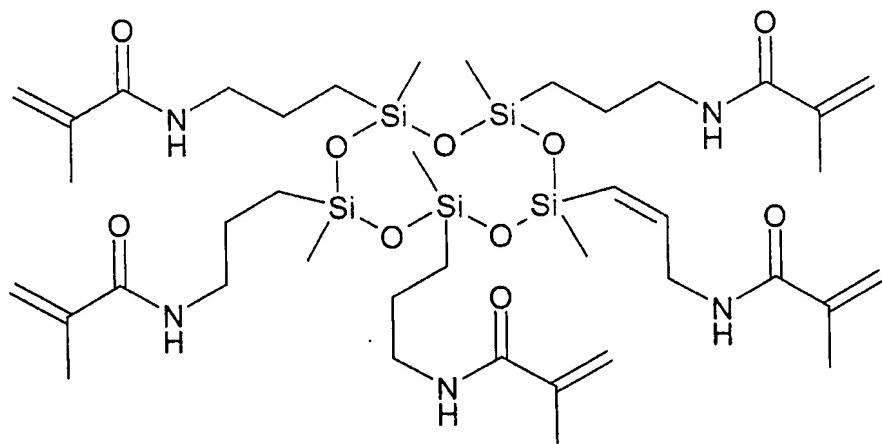
n = 1, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



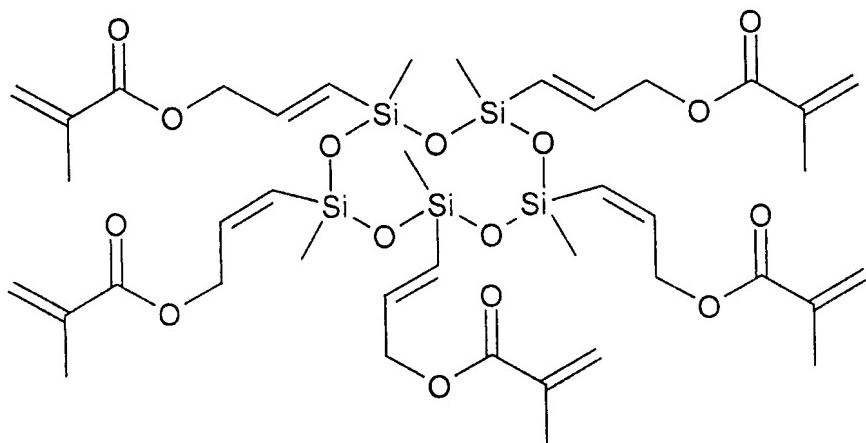
n = 2, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



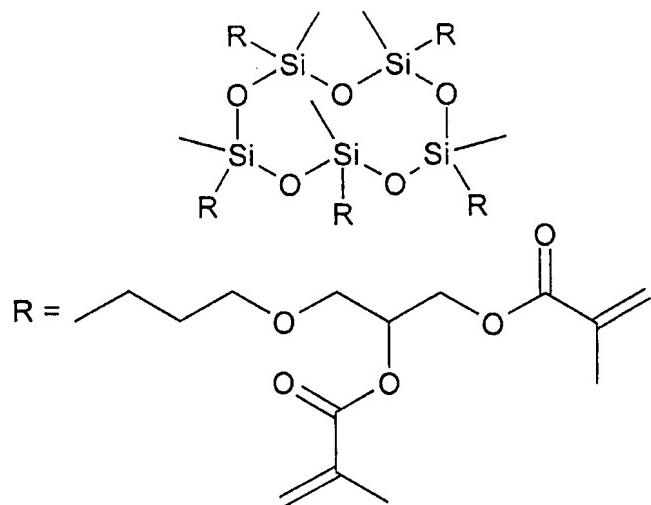
n = 2, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiol-diyl, L = Methacryl



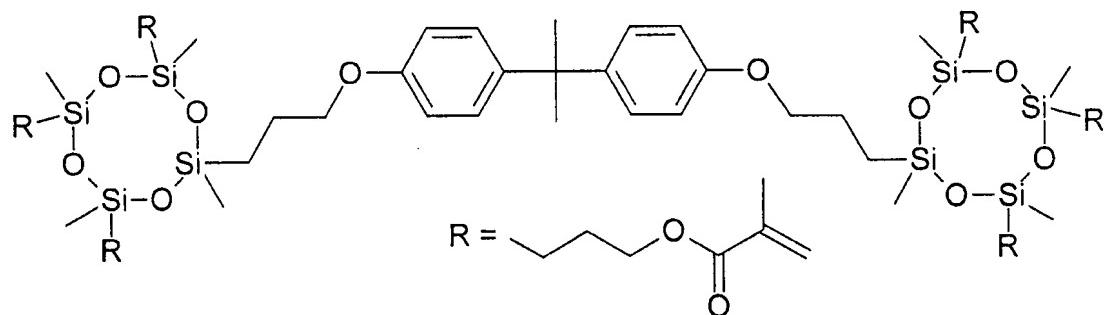
n = 2, A = Methyl (an Si) bzw. H (an N), B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = N , L = Methacryl



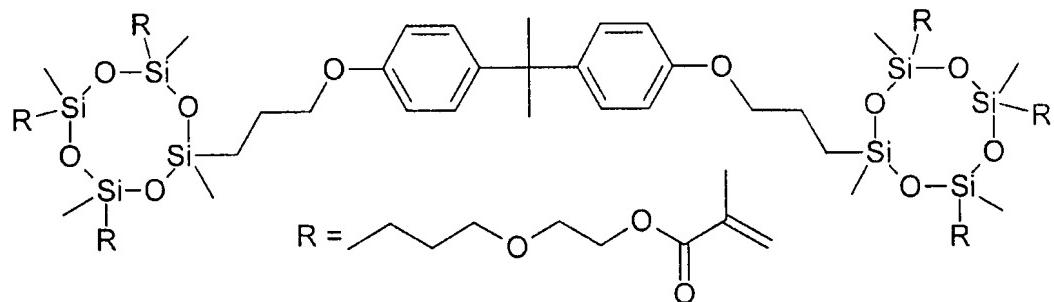
n = 2, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propendiyl, Q = O , L = Methacryl



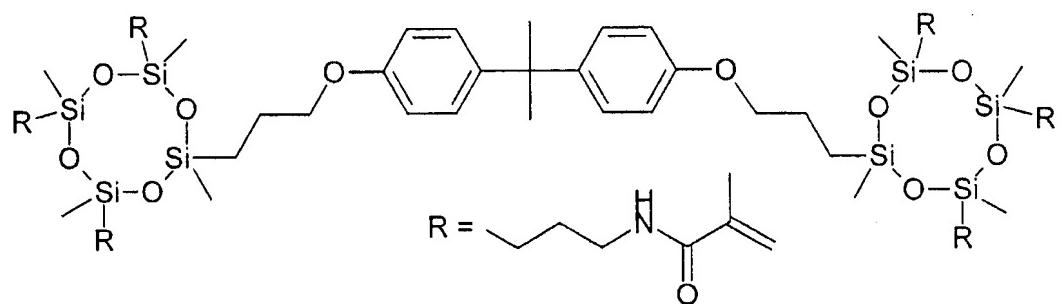
$n = 2$, A = Methyl, B = E, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



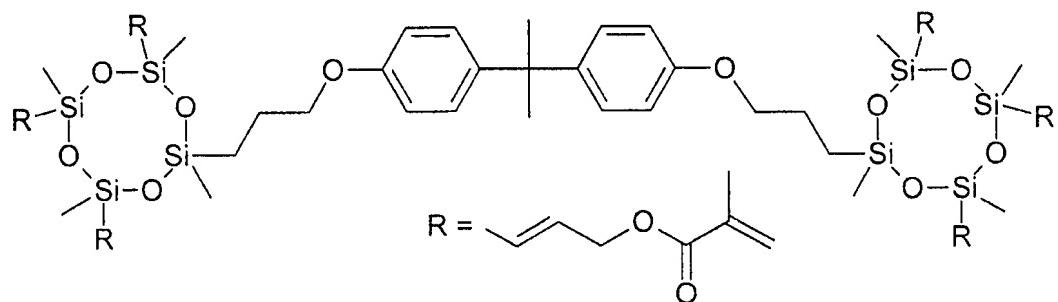
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



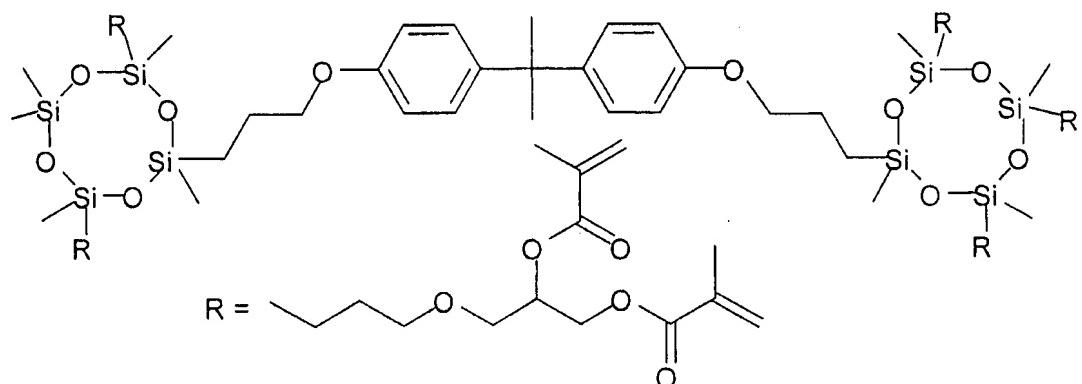
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiol-diyl, L = Methacryl



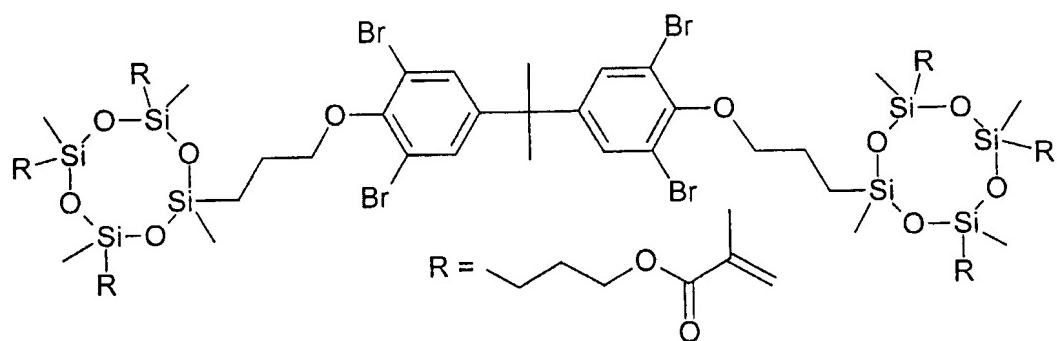
$n = 1$, A = Methyl (an Si) bzw. H (an N), B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



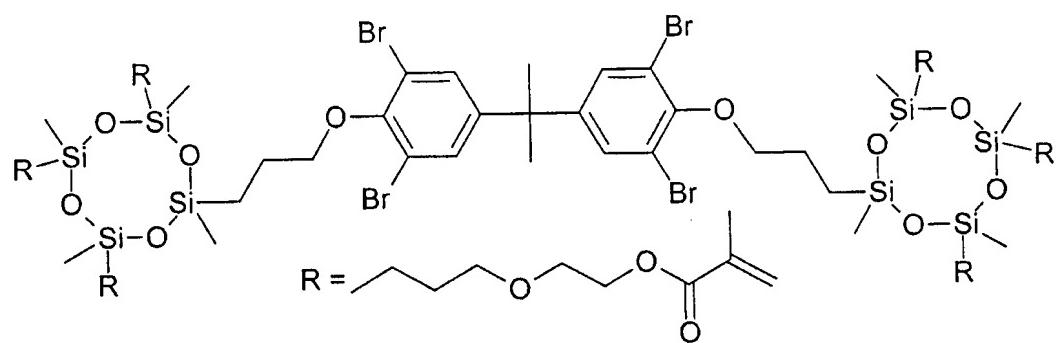
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



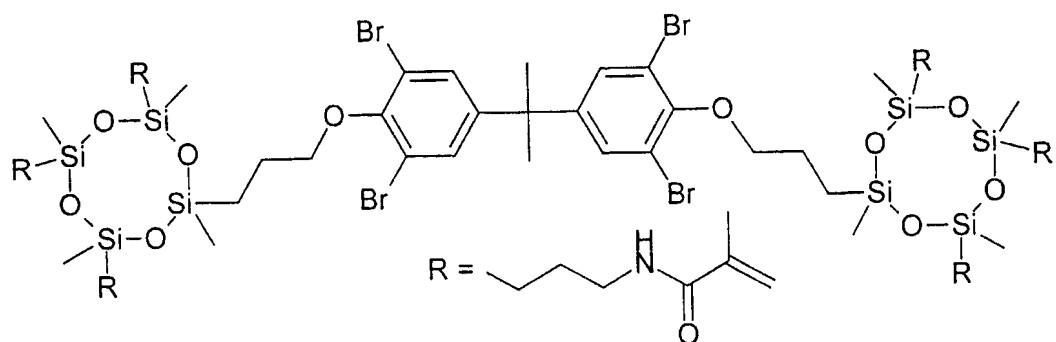
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



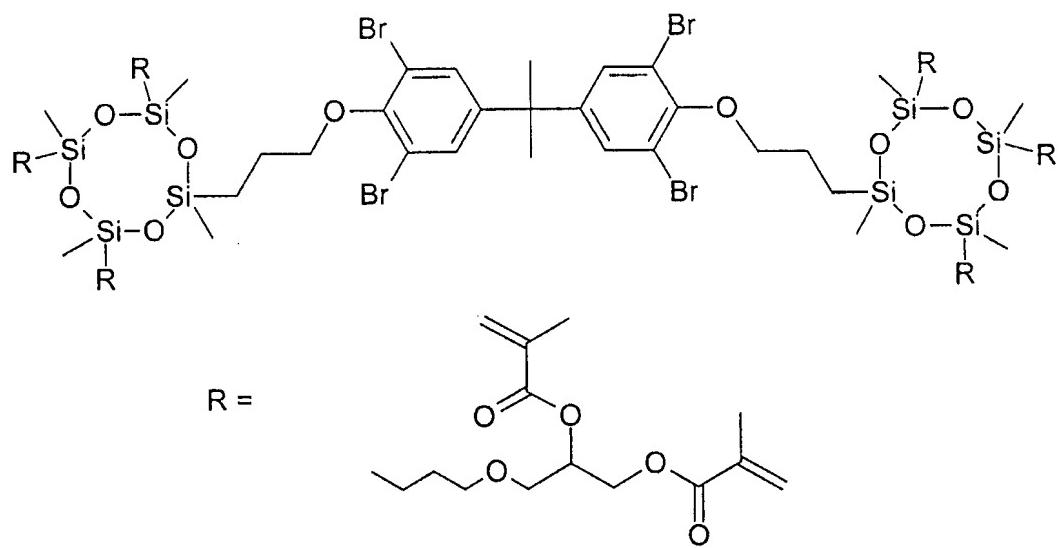
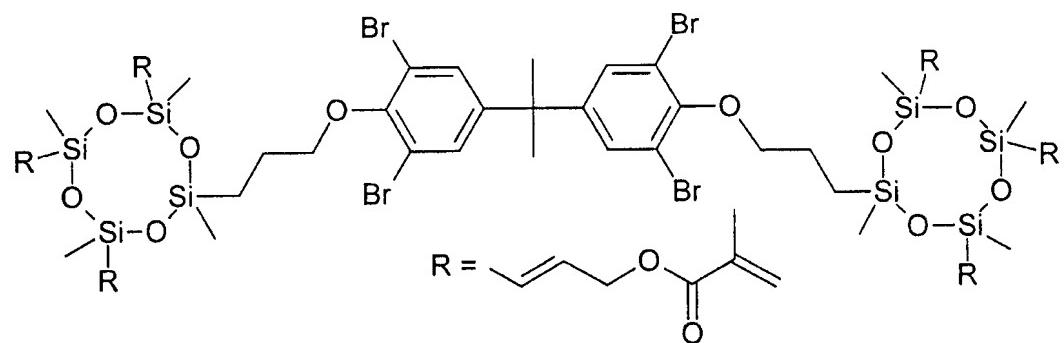
$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl

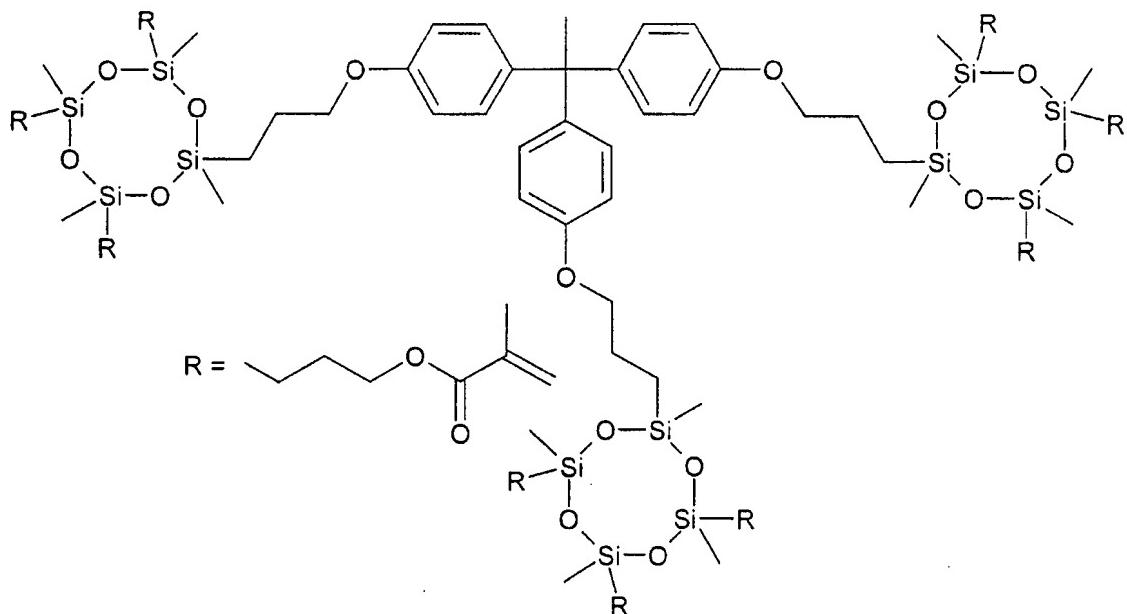


$n = 1$, A = Methyl, B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiol-diyl, L = Methacryl

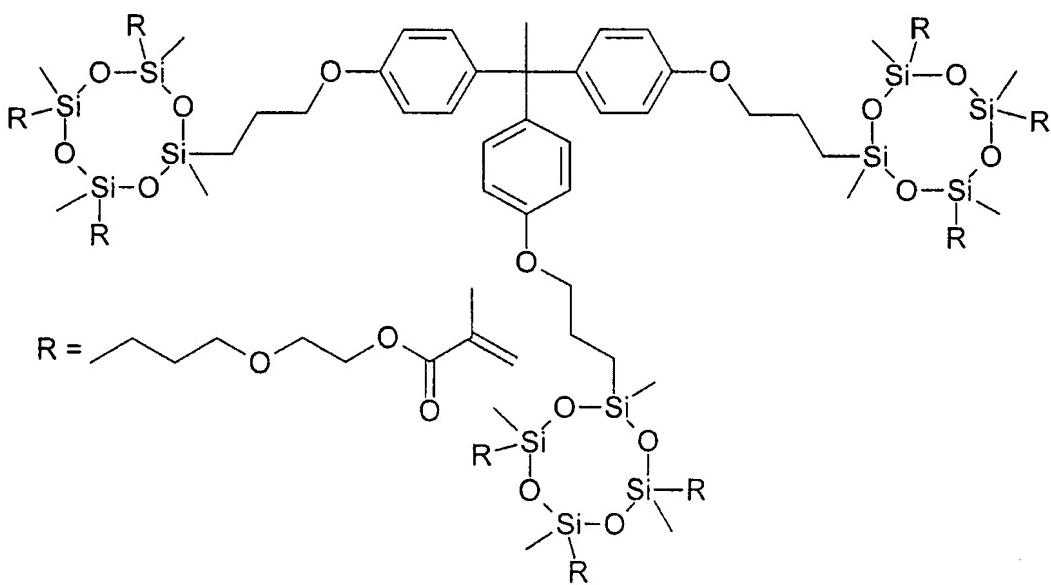


$n = 1$, A = Methyl (an Si), H (an N), B = 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl

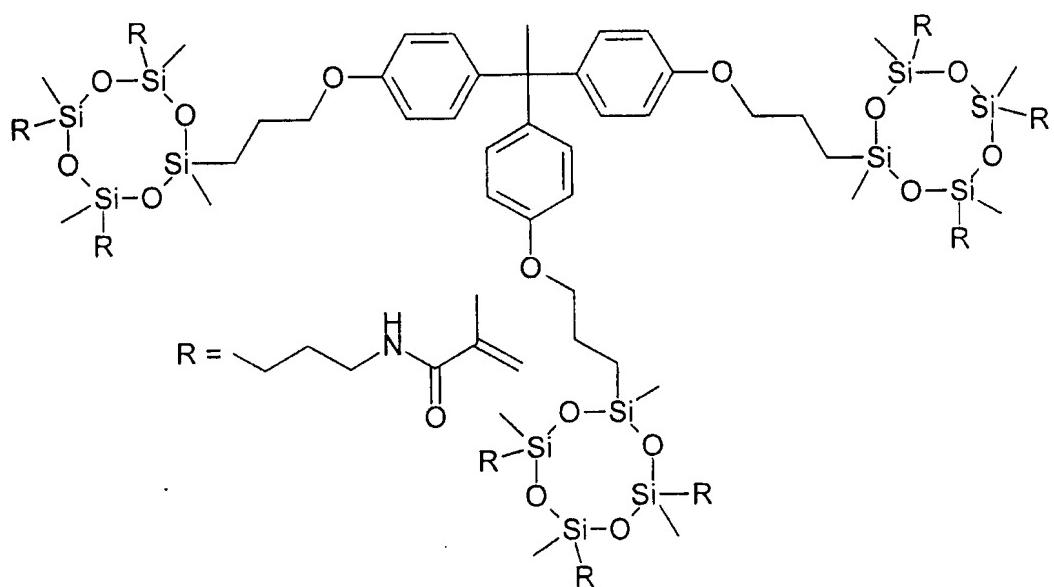




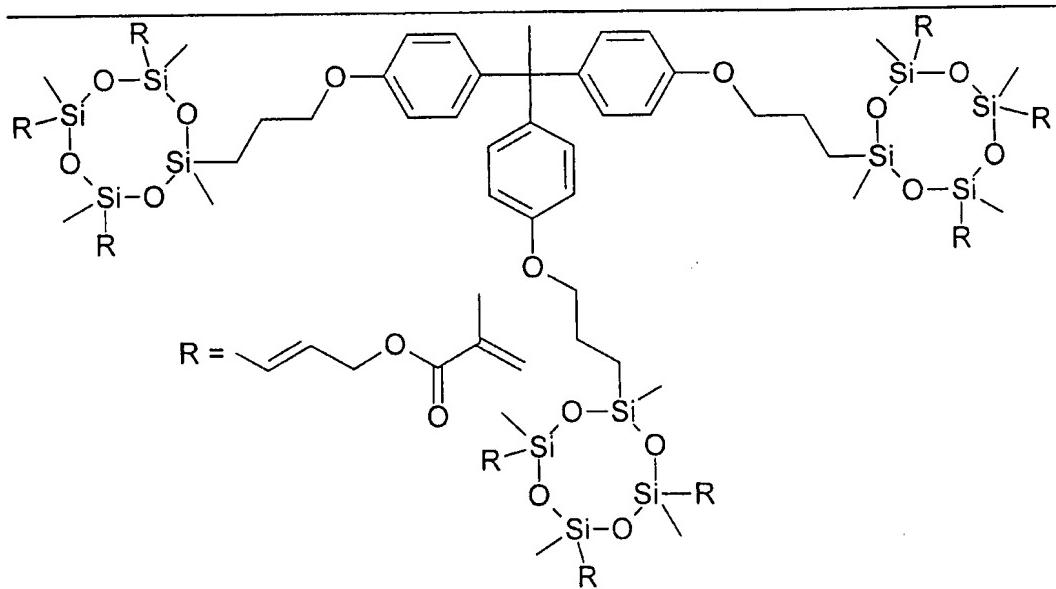
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



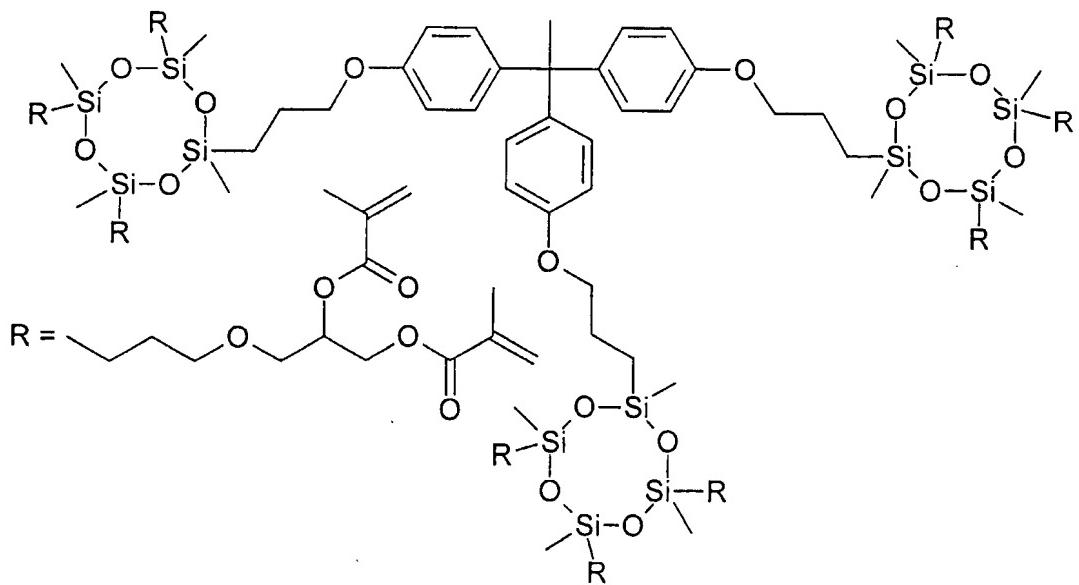
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiol-diyl, L = Methacryl



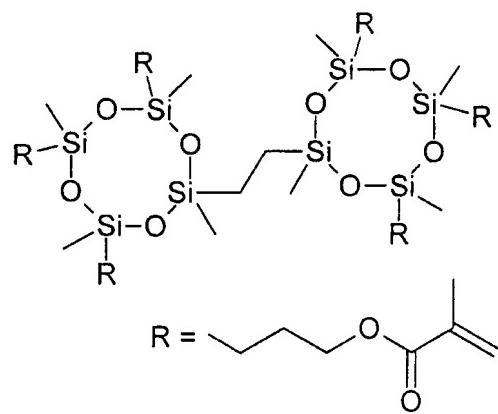
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = NH, L = Methacryl



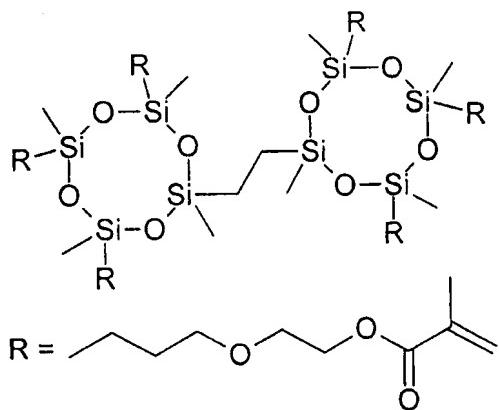
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



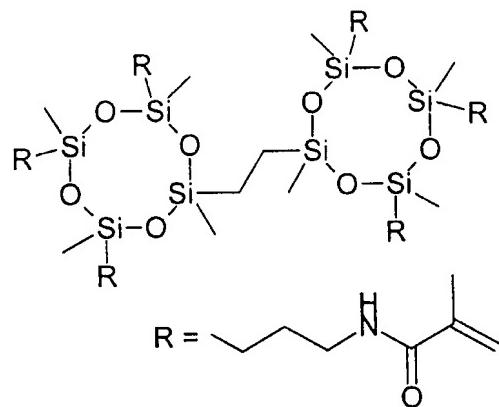
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,1,1-Tris-(4-(prop-3-yl)oxyphenyl)-ethan-triyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



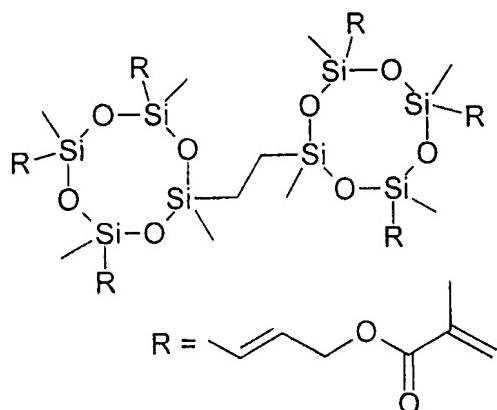
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



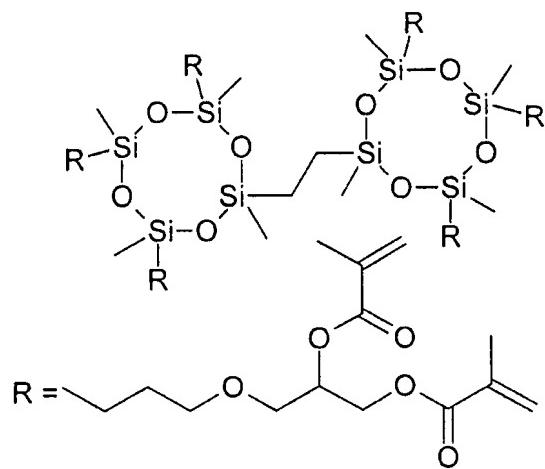
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiol-diyl, L = Methacryl



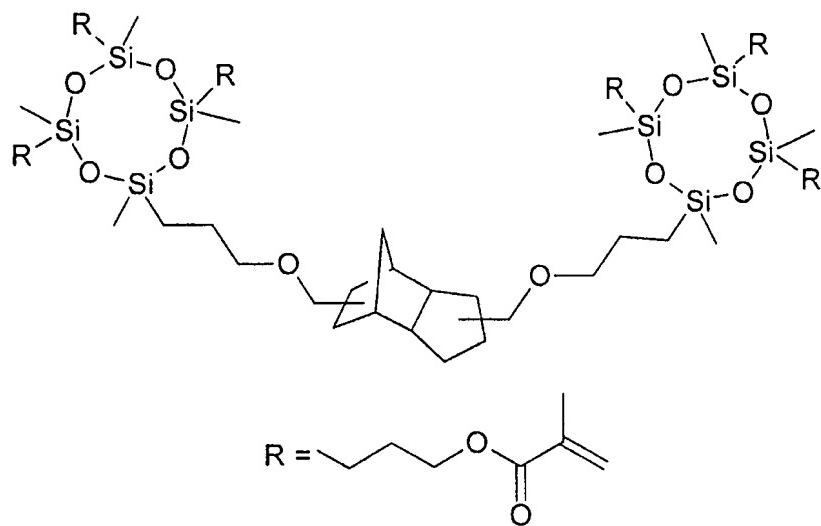
$n = 1$, A = Methyl (an Si) H (an N), B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



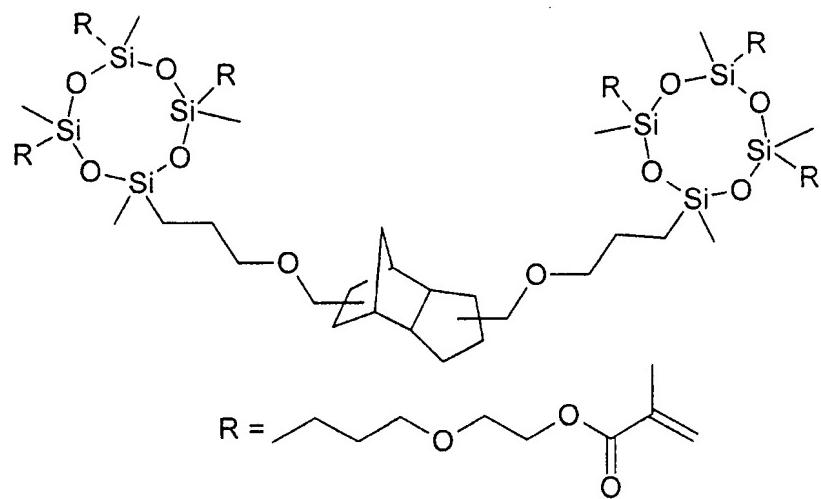
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,2-Ethandiyl, G = 1,3-Propendiyl, Q = O, L = Methacryl



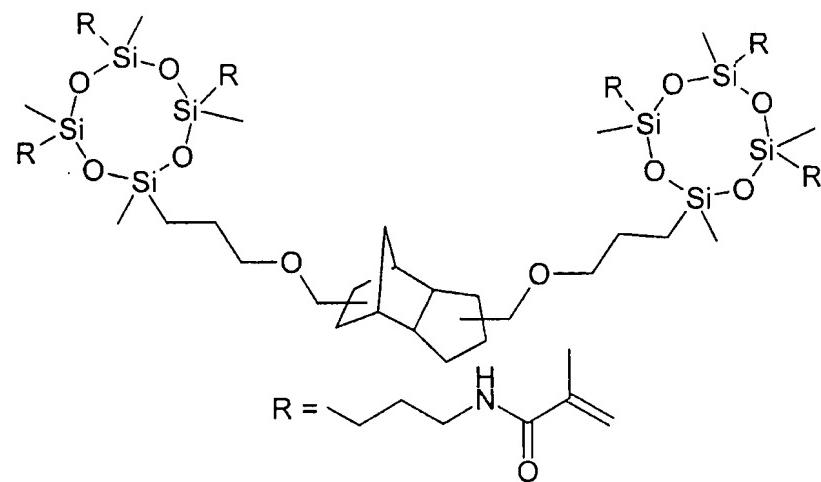
$n = 1$, A = Methyl, B = 1,2-Ethandiyil, G = 1,3-Propandiyl, Q = Glycerin-triyl, L = Methacryl



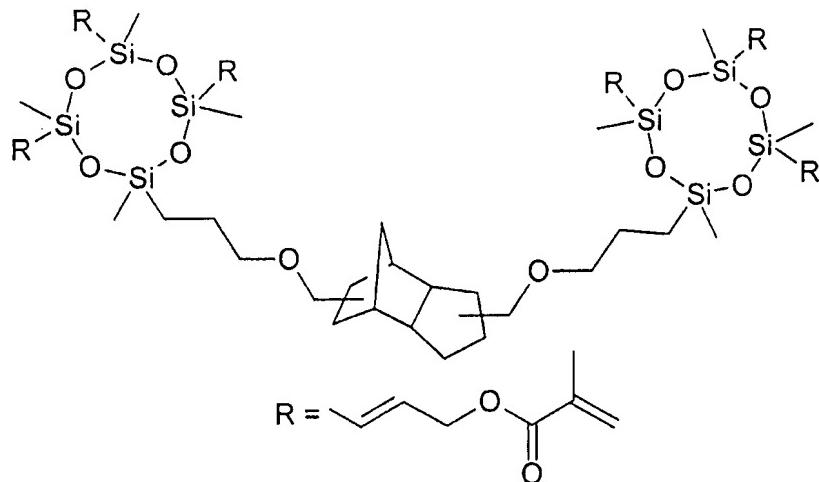
$n = 1$, A = Methyl, B = Tricyclo[5.2.1.0^2.6]decane-diyil, G = 1,3-Propandiyl, Q = O, L = Methacryl



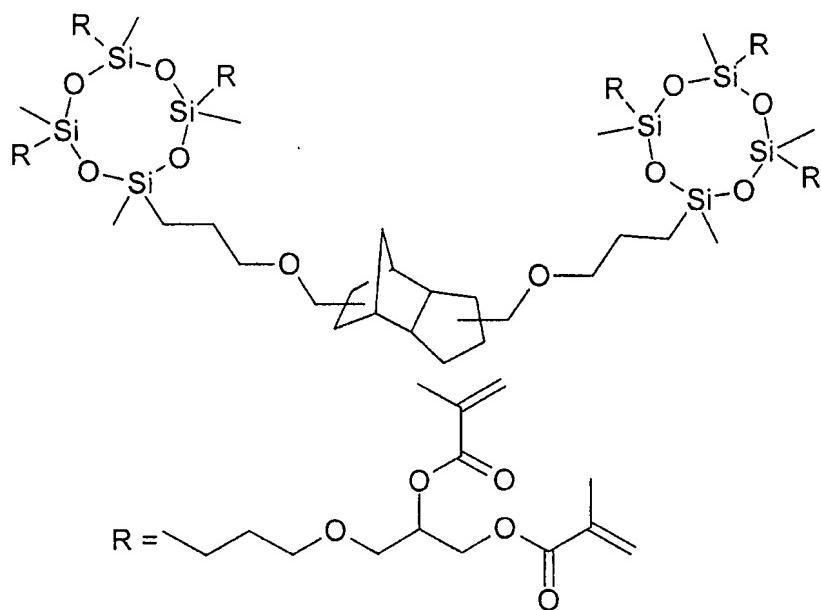
$n = 1$, A = Methyl, B = Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = Ethandiol-diyl, L = Methacryl



$n = 1$, A = Methyl (an Si) H (an N), B = Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan-diyl, G = 1,3-Propandiyl, Q = N, L = Methacryl



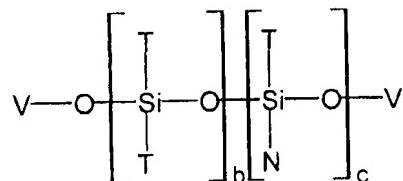
$n = 1$, A = Methyl, B = Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan-diyl, G = 1,3-Propendiyyl, Q = O, L = Methacryl



$n = 1$, A = Methyl, B = Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan-diyl, G = 1,3-Propandiyyl, Q = Glycerin triyl, L = Methacryl

Besonders bevorzugt sind auch diejenigen Verbindungen die statt Methacryl- ganz oder teilweise Acryl-Gruppen tragen.

Ferner wurde gefunden, daß auch Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (II) die oben beschriebene Aufgabe zu lösen vermögen.



5

(II)

worin bedeuten:

T = unabhängig voneinander H oder C₁-C₁₀-Alk(en)yl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Ethinyl, Allyl, C₃-C₁₀-Cycloalk(en)yl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, C₆-C₁₂-Aryl, bevorzugt Phenyl, Tollyl, Xylyl, oder C₆-C₁₈-Alkaryl, bevorzugt Phenylethylenyl;

10

N = eine polymerisierbare Gruppe R¹-R²-R³;

b = 0 bis 500, bevorzugt 0 bis 100, wobei der Anteil b höchstens 50% der Wiederholungseinheiten (b+c), bevorzugt aber 25% oder weniger betragen darf;

15 c = 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500;

R¹ = C₁-C₁₀-Alk(en)yen, bevorzugt Ethylen, Methylethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Ethenylen, Propenylen;

R² = O, N-T oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethandiol-diyl, Glycerin-triyl, Trimethylolpropan-triyl, Pentaerythrit-tetryl;

R³ = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Acryl oder Methacryl;

V= SiMe₂T, SiEt₂T, SiMePhT, SiPh₂T.

25

Substanzen gemäß Formel (II) sind bekannt und die Synthese einiger beispielhafter Vertreter ist beispielsweise in B. Marciniec; Appl. Organomet. Chem. (1997), 11, 843-849 beschrieben. Ihre Eignung zur Verwendung in Dentalmassen ist bislang jedoch nicht offenbart worden.

Die funktionalisierten Siloxanmonomere der Formeln (I) und (II) können entweder jeweils alleine, als Mischung miteinander oder unter Zusatz von üblichen Monomeren verwendet werden.

- 5 Co-Monomere sind mindestens einfach ethylenisch ungesättigt. Bevorzugt verwendete ethylenisch ungesättigte Co-Monomere sind Acrylate oder Methacrylate. Geeignet sind allgemein ein- und mehrfunktionelle (Meth)acrylatmonomere. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse (DE-A-43 28 960) sind Alkyl(meth)acrylate, einschließlich der Cycloalkyl(meth)acrylate, Aralkyl(meth)acrylate und 2-
- 10 Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat, Butylglycolmethacrylat, Acetylglykolmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, 2-Phenyl-ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Hexandioldi(meth)acrylat. Verwendet werden können auch langkettige Monomere der US-A-3 066 112 auf der Basis von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat oder deren durch Addition von Isocyanaten entstandenen Derivate. Geeignet sind auch Verbindungen des Typs Bisphenol-A-diethoxy(meth)acrylat und Bisphenol-A-dipropoxy(meth)acrylat. Weiterhin Verwendung finden können die oligoethoxylierten und oligopropoxylierten Bisphenol-
- 15 A-diacryl und -dimethacrylsäureester. Gut geeignet sind außerdem die in der DE-C-28 16 823 genannten Diacryl- und Dimethacrylsäureester des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans und die Diacryl- und Dimethacrylsäureester der mit 1 bis 3 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten verlängerten Verbindungen des Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decans.

Die erfindungsgemäßen Dentalmassen enthalten folgende Komponenten:

- i) 0 bis 70, bevorzugt 5 bis 15 Massenteile Monomere gemäß Formel (I),
- ii) 0 bis 70, bevorzugt 5 bis 15 Massenteile Monomere gemäß Formel (II),
- iii) 0 bis 50, bevorzugt 3 bis 10 Massenteile Co-Monomere,
- iv) 20 bis 90, bevorzugt 70 bis 85 Massenteile Füllstoffe,
- v) 0,001 – 5, bevorzugt 0,1 bis 2 Massenteile Initiatoren,
- vi) 0 bis 20 Massenteile Hilfsstoffe,

mit der Maßgabe, daß entweder Komponente i) und / oder Komponente ii) zu mindestens 5 Masseanteilen enthalten sind.

Die Füllstoffe der hier offenbarten Massen (Komponente (iv)) sind in der Regel anorganische Füllstoffe. Beispielhaft genannt seien Quarz, gemahlene Gläser, Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren oder deren

Granulate. Bevorzugt werden röntgenopake Füllstoffe, zumindest teilweise, mit eingesetzt. Diese können beispielsweise röntgenopake Gläser sein, also Gläser, welche beispielsweise Strontium, Barium oder Lanthan enthalten (z.B. nach US-A-3 971 754) oder ein Teil der Füllkörper besteht aus einem röntgenopaken Zusatz, wie beispielsweise Yttriumtrifluorid, Strontiumhexafluorozirkonat oder Fluoriden der Selten-Erdmetalle (z.B. nach EP-A-0 238 025). Zum besseren Einbau in die Polymermatrix ist es von Vorteil, die anorganischen Füllstoffe zu hydrophobieren.

Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Trimethoxymethacryloyloxypropylsilan oder Trimethoxyglycidylsilan.

Die Füllkörper haben vorzugsweise eine mittlere Kornverteilung <20 µm und insbesondere <5 µm sowie eine obere Korngrenze von 150, vorzugsweise 70 µm und insbesondere 25 µm.

Besonders bevorzugt werden Gemische von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße von 0,02 bis 0,06 µm und 65 bis 85 Gew.-% Füllkörper mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 5 µm verwendet.

Als Initiatoren (Komponente (v)) der erfindungsgemäßen Massen werden solche Systeme verwendet, die in einem geeigneten Zeitraum Radikale zu bilden vermögen.

Bei einkomponentigen Massen werden hierfür Photoinitiatoren eingesetzt, die durch Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht die Polymerisationsreaktion auslösen können.

- 5 Vertreter solcher Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzoinalkylether, Benzilketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketonverbindungen, beispielsweise Campherchinon, wobei die Lichtpolymerisation durch Zusatz von Aktivatoren, wie tertiären Aminen oder organischen Phosphiten, in an sich bekannter Weise beschleunigt werden kann.

10

- Geeignete Initiatorsysteme zur Auslösung der Polymerisation über einen Redox-Mechanismus sind beispielsweise die Systeme Peroxid/Amin oder Peroxid/Barbitursäurederivate u. dergl. Bei Verwendung solcher Initiatorsysteme ist es zweckmäßig, einen Initiator (z.B. Peroxid) und eine Katalysatorkomponente (z.B. 15 Amin) getrennt bereitzuhalten. Die beiden Komponenten werden dann kurz vor ihrer Anwendung miteinander homogen vermischt.

- 20 Geeignete Hilfsstoffe gemäß Komponente (vi) können beispielsweise üblicherweise auf dem Dentalgebiet eingesetzte Stabilisatoren, Pigmente oder Verdünnungsmittel sein.

- Die Herstellung der hier offenbarten Massen erfolgt vorzugsweise so, daß die flüssigen Bestandteile miteinander gemischt werden, die Initiatoren, sofern sie nicht flüssig sind, darin durch Rühren eingelöst werden und anschließend die Füllstoffe zugegeben 25 werden und durch Kneten gut homogenisiert wird.

- Zweikomponentige Zubereitungen, deren Aushärtung durch Redox-Mechanismen erfolgt, werden so formuliert, daß die wesentlichen Bestandteile des Redox-Initiierungssystems getrennt in je einem Teil der zweikomponentigen Zubereitung 30 eingebracht werden. Die Aufteilung der Bestandteile der Gesamtzubereitung richtet sich nach den jeweiligen Lagerbeständigkeiten und dem angestrebten Mischungsverhältnis.

Die polymerisierbaren Massen zeichnen sich durch einen hohen Füllstoffanteil und damit verbundener hoher Festigkeit bei gleichzeitig guter Verarbeitbarkeit aus.

Die erfindungsgemäßen Massen eignen sich insbesondere als Werkstoffe für dentale Zwecke, beispielsweise zur Herstellung von Kunststoffzähnen oder Provisorien, als Beschichtungsmittel, zum Verkleben von Substraten sowie als dentale Füllungsmaterialien.

Im folgenden wird die Erfindung durch Beispiele näher erläutert:

10

Herstellungsbeispiel

Herstellung von 1,3,5,7 Tetramethyl-1,3,5,7-tetrakis-(3-methacryloxypropyl)-cyclotetrasiloxan

15

3,6 g 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan, 38,2 g Allylmethacrylat und 110 ml Toluol werden mit Karstedt-Katalysator (3 - 3,5% Pt, 300 ppm Pt, ABCR) 24 Stunden gerührt. Mittels IR wird der Umsatz geprüft, bei noch vorhandener Si-H Bande bei etwa 2100 cm⁻¹ nachgerührt und anschließend im Vakuum das Lösungsmittel
20 abgezogen.

Ausbeute 46,7 g = 90%.

Anwendungsbeispiele 1 – 6, Vergleichsbeispiel

Herstellung von Dentalmassen mit und ohne Verwendung der Monomere vom Typ (I) und (II)

- 5 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalzubereitungen wurde das gemäß dem Herstellungsbeispiel hergestellte Tetrakismethacrylcyclotetrasiloxan verwendet. Für das Vergleichsbeispiel wurde diese Komponente weggelassen.

- 10 In einem 100 ml-Laborkneter wurden die pastenförmigen Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen 1 bis 6 und gemäß dem Vergleichsbeispiel, deren Zusammensetzungen in Tabelle 1 beschrieben sind, hergestellt.

Die Zubereitungen wurden hinsichtlich Druckfestigkeit sowie Biegefestigkeit und E-Modul gemäß DIN ISO 4049 charakterisiert.

- 15 Die Herstellung der Prüfkörper erfolgte durch 40 Sekunden Bestrahlung der in Formen eingebrachten pastenförmigen Zubereitungen mit dem Lichtgerät Elipar II der Firma ESPE Dental AG, Deutschland.

- 20 Die Prüfkörper wurden nach der Entformung für einen Zeitraum von 24 Stunden in deionisiertes Wasser bei 36°C eingelagert und danach die mechanischen Eigenschaften ermittelt.

- 25 Durch Bestimmung der Dichten der pastenförmigen Zubereitungen und der ausgehärteten Massen nach der Auftriebsmethode wurde der bei der radikalischen Polymerisation eintretende Volumenschrumpf festgestellt.

- 30 Eine Zusammenstellung der an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen 1 bis 6 und gemäß dem Vergleichsbeispiel ermittelten Eigenschaftswerten enthält Tabelle 2.

Tabelle 1: Zusammensetzung der pastenförmigen Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen 1 bis 6 und dem Vergleichsbeispiel

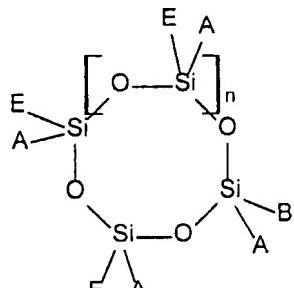
Bestandteil	Anwendungsbeispiel-Nr.						Vergleichsbsp.
	1	2	3	4	5	6	
	Anteile in Gew.-%						
1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetrakis-(3-methacryloxypropyl)-cyclotetrasiloxan	9,60	5,11	13,40	8,32	16,30	7,80	-
Quarzpulver, mittlere Teilchengröße 1,5 Mikrometer, silanisiert	78,10	80,10	77,30	70,70	30,72	41,30	
Strontiumsilikat-Glas, mittlere Teilchengröße 1,2 Mikrometer, silanisiert	75,30			8,20	47,11	35,01	
2,2-Bis-(3-hydroxypropoxyphenyl)-propanidimethacrylat	4,89			4,46		7,55	
2,2-Bis-(2-hydroxypropoxyphenyl)-propanidimethacrylat					3,77		
7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-dioldimethacrylat	11,82	6,13	7,30				
Bis-acryloyloxyethyltricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]-decan	14,27		6,70		10,24	15,73	
2,2'-(3-Methoxypropylnitrilo)diethanoldimethacrylat	0,41	0,37	0,30	0,30	0,27	0,29	0,35
1,7,7-Trimethyl-bicyclo-[2,2,1]-heptandion-2,3	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06

Tabelle 2: Zusammenstellung der Eigenschaftswerte, ermittelt an den ausgehärteten Zubereitungen gemäß den Anwendungsbeispielen 1 bis 6 und dem Vergleichsbeispiel.

Eigenschaft	Anwendungsbeispiele Nr.					
	1	2	3	4	5	6
Druckfestigkeit / MPa	416	407	437	447	426	398
Biegefestigkeit / MPa DIN ISO 4049	97	112	119	104	115	118
Elastizitätsmodul / MPa	7348	7150	8731	8121	8713	8050
Volumenschrumpf / % nach der Auftriebsmethode	2,81	3,19	2,73	3,08	2,67	3,27
						3,67

Ansprüche

1. Cyclische Siloxanverbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I):



(I)

5

worin bedeuten:

n = 0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 bevorzugt 1,2,3,4,5;

A = H oder C₁-C₁₅-Alk(en)yl, C₃-C₁₅-Cycloalk(en)yl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₈-Alkaryl, wobei in den genannten Resten jeweils ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O, O(C=O), SiR₂ und / oder NR ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und / oder O(C=O) ersetzt sein können;

15 B = E oder ein linearer, verzweigter oder polycyclischer aliphatische oder aromatische Gruppen enthaltender Kohlenwasserstoffrest ist, der 2 bis 10 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, miteinander verknüpft und 2 bis 50 C-Atome und zusätzlich 0 bis 30 andere Atome aus der Gruppe O, N, S, P, Si, Cl, F, Br, I enthält, und an welchem entsprechend 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 4 der oben definierten Cyclosiloxanreste, abzüglich B, hängen;

20 E = A oder eine polymerisierbare Gruppe G-Q-L, wobei durchschnittlich bis zu 50% oder weniger der Gruppen E Vertretern von A entsprechen;

G = C₁-C₁₀-Alk(en)ylen;

25 Q = O, N-A oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-Atomen;

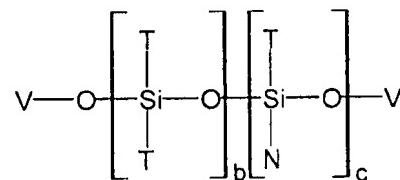
L = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 2 bis 10 C-Atomen;

und mit der Maßgabe, daß in (I) keine anneliierten Siloxanringsysteme
5 vorkommen können.

2. Dentalmasse enthaltend

- i) 0 bis 70 Massenteile Monomere gemäß Formel (I),
- ii) 0 bis 70 Massenteile Monomere gemäß Formel (II),
- 10 iii) 0 bis 50 Massenteile Co-Monomere,
- iv) 20 bis 90 Massenteile Füllstoffe,
- v) 0,001 bis 5 Massenteile Initiatoren
- vi) 0 bis 20 Massenteile Hilfsstoffe,

15 mit der Maßgabe, daß Komponente i) und / oder Komponente ii) zu mindestens 5 Masseanteilen enthalten sind, und Komponente ii)
Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (II) sind:



(II)

worin bedeuten:

T = unabhängig voneinander H oder C₁-C₁₀-Alk(en)yl, C₃-C₁₀-Cycloalk(en)yl,
C₆-C₁₂-Aryl oder C₈-C₁₈-Alkaryl;

N = eine polymerisierbare Gruppe R¹-R²-R³;

b = 0 bis 500, wobei der Anteil b höchstens 50% der
25 Wiederholungseinheiten (b+c) betragen darf;

c = 1 bis 1000;

R¹ = C₁-C₁₀-Alk(en)ylen;

R² = O, N-T oder ein zwei- oder mehrfach-radikalischer linearer, verzweigter
oder cyclischer Alkohol-, Amin- oder Aminoalkohol-Rest mit 2 bis 10 C-
30 Atomen;

R³ = ein eine C=C-Doppelbindung enthaltender organischer Rest mit 3 bis 10 C-Atomen;
V= SiMe₂T, SiEt₂T, SiMePhT, SiPh₂T.

- 5 3. Dentalmasse nach Anspruch 2, in der die Variablen der Verbindungen (II) wie folgt definiert sind:

T = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Ethinyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, Phenyl, Tolyl, Xylyl, Phenylethylenyl;

10 b = 0 bis 100, wobei der Anteil b 25% oder weniger der Wiederholungseinheiten (b+c) betragen darf;

c = 1 bis 500;

R¹ = Ethylen, Methylethylen, Propylen, Butylen, Hexylen, Ethenylen, Propenylen;

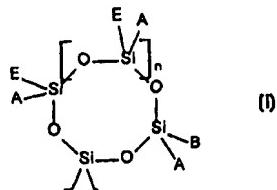
15 R² = Ethandiol-diyl, Glycerin-triyl, Trimethyolpropan-triyl, Pentaerythrit-tetryl;

R³ = Acryl oder Methacryl;

- 20 4. Verwendung einer Dentalmasse nach Anspruch 2 zur Herstellung von polymerisierbaren Füllmaterialien, Befestigungszementen, Inlays, Onlays, Verblendschalen sowie provisorischen Kronen und Brückenmaterialien.

5. Verfahren zur Herstellung der Dentalmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten (i) bzw. (ii), gegebenenfalls (iii), (iv), (v) und gegebenenfalls (vi) miteinander vermischt.

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C07F 7/21, A61K 6/093		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/38619 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10319 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1999 (22.12.99)		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 60 364.9 24. Dezember 1998 (24.12.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): ESPE DENTAL AG [DE/DE]; Espe Platz, D-82229 Seefeld (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 21. September 2000 (21.09.00)	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WEINMANN, Wolfgang [DE/DE]; Frauwiesenweg 3, D-82205 Gilching (DE). ZECH, Joachim [DE/DE]; Hauptstrasse 36a, D-82229 Seefeld (DE). GASSER, Oswald [DE/DE]; Höhenstrasse 10, D-82229 Seefeld (DE). GUGGENBERGER, Rainer [DE/DE]; Kienbachstrasse 26b, D-82211 Herrsching (DE). ECKHARDT, Gunther [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, D-82346 Frieding (DE). BISSINGER, Peter [DE/DE]; Liftenweg 1, D-82297 Steindorf (DE). SOGLOWEK, Wolfgang [DE/DE]; Bergstrasse 30, D-86911 Dießen-Obermühlhausen (DE).			
(74) Anwälte: ABITZ, Walter usw.; Postfach 86 01 09, D-81628 München (DE).			
<p>(54) Title: POLYMERISABLE MATERIALS WHICH ARE BASED ON HARDENABLE SILOXANE COMPOUNDS</p> <p>(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE MASSEN AUF DER BASIS VON ZUR AUSHÄRTUNG BEFÄHIGTEN SILOXANVERBINDUNGEN</p>			
 <p style="text-align: center;">(I)</p>			
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel cyclic siloxane compounds of general formula (I) which despite having a high density of groups that are suitable for polymerisation, have a low viscosity, allow a high filler intake and result in substances with a low polymerisation shrinkage. The inventive monomers are especially suitable for producing dental materials.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue cyclische Siloxanverbindungen der allgemeinen Formel (I), welche trotz einer hohen Dichte an zur Polymerisation befähigten Gruppen eine niedrige Viskosität aufweisen, eine hohe Füllstoffaufnahme ermöglichen und zu Massen mit geringem Polymerisationsschrumpf führen. Die erfundungsgemässen Monomeren eignen sich insbesondere zur Herstellung von Dentalmaterialien.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/EP 99/10319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F7/21 A61K6/093

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 197 36 665 A (ESPE DENTAL AG) 25 February 1999 (1999-02-25) page 2, line 1 - line 9 page 5, line 10 - line 39 --- X GB 2 086 914 A (G C SHIKA KOGYA KK) 19 May 1982 (1982-05-19) page 2, line 19 -page 3, line 16 --- A DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28 May 1998 (1998-05-28) page 2, line 5 - line 37 page 4, line 2 - line 15 page 5, line 10 - line 30 page 9, line 23 - line 43 page 10, line 46 -page 11, line 25 claims 1,2,8 ---	1-5 2 1-5 -/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2000

Date of mailing of the international search report

30/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/10319

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 261 520 A (BAYER AG) 30 March 1988 (1988-03-30) claims ---	2
A	EP 0 866 086 A (BAYER AG) 23 September 1998 (1998-09-23) ---	
A	GB 2 023 628 A (MINNESOTA MINING & MFG) 3 January 1980 (1980-01-03) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	rnational Application No
PCT/EP 99/10319	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 19736665 A	25-02-1999	AU 9622398 A WO 9909934 A			16-03-1999 04-03-1999
GB 2086914 A	19-05-1982	NONE			
DE 19648283 A	28-05-1998	AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A WO 9822521 A EP 0879257 A			10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 28-05-1998 25-11-1998
EP 0261520 A	30-03-1988	DE 3632792 A DE 3707908 A AT 84038 T DE 3783298 A ES 2053493 T JP 2112174 C JP 8032710 B JP 63093790 A US 4843136 A			07-04-1988 31-03-1988 15-01-1993 11-02-1993 01-08-1994 21-11-1996 29-03-1996 25-04-1988 27-06-1989
EP 0866086 A	23-09-1998	DE 19711650 C JP 10265483 A US 5880305 A			10-06-1998 06-10-1998 09-03-1999
GB 2023628 A	03-01-1980	US 4387240 A AU 527965 B AU 4770479 A BR 7903478 A CA 1152522 A CH 645655 A DE 2922932 A DK 223779 A, B, FR 2431501 A FR 2438053 A IT 1116889 B JP 1428909 C JP 55007269 A JP 62036520 B NL 7904256 A NO 791790 A, B, SE 445919 B SE 7904701 A ZA 7902321 A			07-06-1983 31-03-1983 06-12-1979 15-01-1980 23-08-1983 15-10-1984 13-12-1979 03-12-1979 15-02-1980 30-04-1980 10-02-1986 09-03-1988 19-01-1980 07-08-1987 04-12-1979 04-12-1979 28-07-1986 03-12-1979 29-10-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10319

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F7/21 A61K6/093

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 197 36 665 A (ESPE DENTAL AG) 25. Februar 1999 (1999-02-25) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 9 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 39 ---	1-5
X	GB 2 086 914 A (G C SHIKA KOGYA KK) 19. Mai 1982 (1982-05-19) Seite 2, Zeile 19 -Seite 3, Zeile 16 ---	2
A	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28. Mai 1998 (1998-05-28) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 37 Seite 4, Zeile 2 - Zeile 15 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 30 Seite 9, Zeile 23 - Zeile 43 Seite 10, Zeile 46 -Seite 11, Zeile 25 Ansprüche 1,2,8 ---	1-5

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderer bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"X" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipielle oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

13. April 2000

30/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cousins-Van Steen, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte.	onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10319	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 261 520 A (BAYER AG) 30. März 1988 (1988-03-30) Ansprüche ----	2
A	EP 0 866 086 A (BAYER AG) 23. September 1998 (1998-09-23) ----	
A	GB 2 023 628 A (MINNESOTA MINING & MFG) 3. Januar 1980 (1980-01-03) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10319

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19736665 A	25-02-1999	AU 9622398 A WO 9909934 A		16-03-1999 04-03-1999
GB 2086914 A	19-05-1982	KEINE		
DE 19648283 A	28-05-1998	AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A WO 9822521 A EP 0879257 A		10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 28-05-1998 25-11-1998
EP 0261520 A	30-03-1988	DE 3632792 A DE 3707908 A AT 84038 T DE 3783298 A ES 2053493 T JP 2112174 C JP 8032710 B JP 63093790 A US 4843136 A		07-04-1988 31-03-1988 15-01-1993 11-02-1993 01-08-1994 21-11-1996 29-03-1996 25-04-1988 27-06-1989
EP 0866086 A	23-09-1998	DE 19711650 C JP 10265483 A US 5880305 A		10-06-1998 06-10-1998 09-03-1999
GB 2023628 A	03-01-1980	US 4387240 A AU 527965 B AU 4770479 A BR 7903478 A CA 1152522 A CH 645655 A DE 2922932 A DK 223779 A, B, FR 2431501 A FR 2438053 A IT 1116889 B JP 1428909 C JP 55007269 A JP 62036520 B NL 7904256 A NO 791790 A, B, SE 445919 B SE 7904701 A ZA 7902321 A		07-06-1983 31-03-1983 06-12-1979 15-01-1980 23-08-1983 15-10-1984 13-12-1979 03-12-1979 15-02-1980 30-04-1980 10-02-1986 09-03-1988 19-01-1980 07-08-1987 04-12-1979 04-12-1979 28-07-1986 03-12-1979 29-10-1980